

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-42881

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月25日

H 01 L 33/00  
H 01 S 3/18D 7733-5F  
7377-5F

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体発光素子

⑯ 特 願 平1-178468

⑰ 出 願 平1(1989)7月10日

⑱ 発 明 者 友 村 好 隆 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内⑲ 発 明 者 北 川 雅 彦 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内⑲ 発 明 者 中 西 健 司 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑳ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

㉑ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

化合物半導体発光素子

## 2. 特許請求の範囲

1. ZnSあるいはZnSとZnSeの混晶からなる単結晶基板上に前記単結晶基板と異なる組成比のZnSとZnSeの混晶あるいはZnSeのpn接合型エピタキシャル層を有する化合物半導体発光素子であって、前記単結晶基板と前記pn型エピタキシャル層との間に格子歪み緩和性のZnSとZnSeからなる架橋エピタキシャル層を具備することを特徴とする化合物半導体発光素子。

2. 格子歪み緩和性のZnSとZnSeからなる架橋エピタキシャル層が単結晶基板側界面からpn接合型エピタキシャル層界面方向へ連続的あるいは段階的に変化する組成比のZnSとZnSeの混晶層からなることを特徴とする請求項1の化合物半導体発光素子。

3. 格子歪み緩和性のZnSとZnSeからな

る架橋エピタキシャル層が超格子層である請求項

1又は2のいずれかの化合物半導体発光素子。

4. 単結晶基板が、pn接合型エピタキシャル層よりも大きい禁制帯幅を有する請求項1の化合物半導体発光素子。

5. 単結晶基板と格子歪み緩和性のZnSとZnSeからなる架橋エピタキシャル層との間に、不純物のAlを含有するZnSあるいはZnSとZnSeの混晶からなる低抵抗エピタキシャル層を有し、この低抵抗エピタキシャル層にAlあるいはInからなる負電極が付設され、pn接合型エピタキシャル層の上部に正電極が付設されてなる請求項1の化合物半導体発光素子。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

この発明は、化合物半導体発光素子に関する。さらに詳しくは硫化亜鉛(ZnS)、セレン化亜鉛(ZnSe)及びそれらの混晶から選ばれた化合物半導体を用いた化合物半導体発光素子に関する。

BEST AVAILABLE COPY

## (ロ) 従来の技術

ZnS、ZnSeは青色発光ダイオードを初めとする紫外から可視全域にわたる発光素子用の材料として知られている。これらの材料で製作された従来の青色発光ダイオードの構造を第4図及び第5図に示す。第4図はZnSを発光層とした金属-絶縁体-半導体(MIS)型構造の発光素子の断面模式図である。ここで、31は低抵抗n型ZnS基板、32は高抵抗ZnSからなる正孔注入用絶縁層、33、34はそれぞれ低抵抗n型ZnS基板31、ZnS絶縁層32に形成された金属電極である。ここで基板31はヨウ素を輸送媒体とするハロゲン化学輸送法により成長させたZnSバルク単結晶を1000℃の熔融亜鉛中で100時間以上熱処理し、低抵抗化して作成した抵抗率 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ のn型ZnS単結晶基板である。このZnS基板31上に有機金属気相成長(MOVPE)法を用いてZnS絶縁層32をエピタキシャル成長させ、上記ZnS絶縁層32上にAuを蒸着して正電極34とし、n型ZnS基板31

の裏面にIn-Hgアマルガムを塗布し、純水素中で450℃、数十秒～数分の熱処理を行うことによりオーミック性の負電極33を形成し、ZnSのMIS型青色発光素子が製作されている(Y. Hirahara et.al., Extended Abstracts of the 15th conf. on SSDM, Tokyo, 1983)。

また、第5図はZnSeのpn接合型青色発光素子の断面模式図である。ここで41は低抵抗p型GaAs基板、42はp型ZnSeからなる発光層、43はn型ZnSeからなる発光層、44、45はそれぞれp型GaAs基板41およびn型ZnSe発光層43に形成された金属電極である。ここでGaAs基板41上に形成された2層からなるエピタキシャル成長層42、43は上記ZnSのMIS型発光素子の場合と同様にMOVPE法を用いて形成したものである。電圧を印加するための電極としては、n型ZnSe発光層43上及びP型GaAs基板41裏面にそれぞれInからなる負電極45、及び正電極44が形成されZnSeのpn接合型青色発光素子が製作されてい

る(Z. Yasuda et.al., Appl. Phys. Lett., 52, 57(1988))。

## (ハ) 発明が解決しようとする課題

しかしながら、上述したZnSのMIS型青色発光素子においては、高品質のZnSエピタキシャル膜を得ることが困難であるということから、バルク単結晶の板状体が発光層として用いられているが、熱処理により低抵抗化して発光特性を制御することは極めて困難である。しかもMIS構造であるため、電流注入効率が低く、高効率、高輝度の発光を得ることは極めて困難である。また、深い単位から発光を用いた青色発光であるため、発光スペクトルがブロードであり単色性に劣るという問題点があった。

また、ZnSeからなるpn接合型発光素子は、青色発光としてバンド端近傍の発光を用いかつpn接合型であるため発光スペクトルは鋭く、単色性に優れ、電流注入効率を高めることができるが、GaAs、GaP等のIII-V族化合物半導体あるいはSi基板が用いられており、発光層を形成す

るZnSeと基板との間の格子不整合、熱膨張係数の不一致により、発光材料として必要な結晶性を有するZnSeエピタキシャル膜を得ることが困難である。しかも基板構成元素のZnSeエピタキシャル膜中への熱拡散のため、発光層の不純物制御が容易ではなく、高効率発光を得るために必要な高品質ZnSe発光層を得ることは極めて困難であるという問題点があった。さらに加えて基板材料として用いられているGaAs、GaP、Si等はいずれも、発光層より生じた青色発光を吸収するため発光の外郎への取り出し効率を上げることが困難であるという問題点があった。

この発明は、係る点に鑑みてなされたものであって、高効率、高輝度の化合物半導体青色発光素子を提供することを目的とする。

## (ニ) 課題を解決するための手段

この発明者らは、高効率で高輝度を呈するZnSeからなるpn接合型エピタキシャル層を製作するために、このpn接合型エピタキシャル層の組成と同じか又は極めて近い組成の単結晶の下地

を用いて結晶性の高いpn接合型エピタキシャル層を形成することが必要であり、かつこのpn接合型エピタキシャル層よりも大きい禁制帯幅を有する組成(異なる組成)の下地を用いてこのpn接合型エピタキシャル層が発光した光を吸収しないようにする必要があるという観点から、このpn接合型エピタキシャル層と同様の組成と異なる組成の両方の性能を同時に備えた下地について鋭意研究を行ったところ、ZnS単結晶基板とZnSeのpn接合型エピタキシャル層の間にそれぞれの界面においてそれぞれの組成に類似組成を有するZnSとZnSeからなる架橋エピタキシャル層を形成して作成した発光素子は、ZnSeのpn接合型エピタキシャル層の結晶性が高く、かつこのZnSeのpn接合型エピタキシャル層に電圧を印加することにより発光する青色発光をZnS基板及び前記ZnSとZnSeからなる架橋エピタキシャル層がほとんど吸収しないという事実を見出しこの発明に至った。

この発明によれば、ZnSあるいはZnSとZ

この基板に用いることのできるZnS及びZnSとZnSeの混晶のうちZnSとZnSeの混晶は、前記pn接合型エピタキシャル層に用いることのできるZnSe及びZnSとZnSeの混晶のうちのZnSとZnSeの混晶よりもS組成比の高い方が発光素子としたとき発光した光を吸収しないので好ましく、通常100~90原子%のSを含有するのが適している。また、この基板は、例えばハロゲン化学輸送法、昇華法、高圧溶融法等により成長させたZnS又はZnSとZnSeの混晶からなる単結晶基板を用いることができ、この中でも特にヨウ素を輸送媒体としたハロゲン化学輸送法により成長させたZnSバルク単結晶は、低転位密度(エッチビット密度 $10^{-4}$ 以下)で、エピタキシャル成長用基板として優れ、かつ無色透明で青色発光に対して90%以上の高い透過率を有し、発光部からの発光を素子外部に効率良く取り出すことが可能となり好適である。前記pn接合型エピタキシャル層は、電圧の印加によって単色性の青色発光を行うものであ

nSeの混晶からなる単結晶基板上に前記単結晶基板と異なる組成比のZnSとZnSeの混晶あるいはZnSeのpn接合型エピタキシャル層を有する化合物半導体発光素子であって、前記単結晶基板と前記pn型エピタキシャル層との間に格子歪み緩和性のZnSとZnSeからなる架橋エピタキシャル層を具備することを特徴とする化合物半導体発光素子が提供される。

この発明においては、ZnSあるいはZnSとZnSeの混晶からなる単結晶基板上にこの単結晶基板と異なる組成比のZnSとZnSeの混晶あるいはZnSeのpn接合型エピタキシャル層を有する。前記ZnSあるいはZnSとZnSeの混晶からなる単結晶基板は、この上に高効率で高輝度の発光性を有する前記pn接合型エピタキシャル層を形成するためのものであって、結晶性が高く、かつこのpn接合型エピタキシャル層の発する光を吸収しないものが適しており、前記pn接合型エピタキシャル層の禁制帯幅よりも大きい禁制帯幅を有するものが好ましい。

て、この青色発光が前記基板に吸収されないものがよい。このpn接合型エピタキシャル層に用いることのできるZnSe及びZnSとZnSeの混晶のうちZnSとZnSeの混晶は前記基板に用いることのできるZnSとZnSeの混晶よりもS組成比を低くした方が前記青色発光が基板に吸収されず高輝度になるので好ましく、通常0~20原子%のSを含有するのが適している。

ここで、添加する不純物は、n型に対してAlをはじめとするⅢ族元素(Al, In, Ga, Tl等)あるいはClをはじめとするⅥ族元素(I, Cl, Br等)を、p型に対してはLiをはじめとするⅠa, Ⅰb族元素(Li, Na, K, Cu, Ag, Au等)あるいはNをはじめとするⅤ族元素(N, As, P等)を用いることができる。この不純物の濃度はn型に対しては、通常 $10^{15} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  p型に対しては、通常 $10^{15} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とすることができる。このpn接合型エピタキシャル層は、通常0.5~2 $\mu\text{m}$ の膜厚のn型エピタキシャル層と0.2~2 $\mu\text{m}$ の膜厚のP型エピタキ

シャル層を接合して形成することができる。

この発明においては、前記単結晶基板と前記 p n 接合型エピタキシャル層との間に格子歪み緩和性の ZnS と ZnSe からなる架橋エピタキシャル層を具備する。

前記 ZnS と ZnSe からなる架橋エピタキシャル層は、この上に結晶性の高い前記 p n 接合型エピタキシャル層を形成できるようにするための下地であって、前記単結晶基板と前記 p n 接合型エピタキシャル層との間の格子不整合ならびに熱膨張係数の差に誘発される格子歪みを緩和しうるものを用いることができる。この ZnS と ZnSe からなる架橋エピタキシャル層は、例えば単結晶基板側界面から p n 接合型エピタキシャル層界面方向へ組成を連続的あるいは段階的に変化する組成比の ZnS と ZnSe から構成することができ、前記単結晶基板側の界面付近においてはこの単結晶基板の原子組成と同様か又は極めて類似した原子組成を有し、p n 接合型エピタキシャル層との界面付近においてはこの p n 接合型エピタキシャ

ル層と同様か又は極めて類似した原子組成を有しているものでそれぞれの界面において格子歪みを緩和することができる。この ZnS と ZnSe からなる架橋エピタキシャル層は、ZnS と ZnSe の超格子で構成するのが好ましい。この ZnS と ZnSe からなる超格子は、例えば MBE 成長装置を用い、Zn の分子線と S あるいは Se の分子線とを交互に照射することにより単原子層毎に層成長させることができ、照射する S 分子線と Se 分子線の照射回数の比、すなわち ZnS 層と ZnSe 層の層数の比を変えることにより、部分的にみた平均組成を前記単結晶基板側界面から p n 接合型エピタキシャル層との界面に向かって実質的に連続に変化させて作製することができる。

この ZnS と ZnSe からなる超格子層は、通常 10 ~ 200 Å の厚さの ZnS と ZnSe の各層を順次 5 ~ 100 層に堆積して、通常 0.1 ~ 1 μm の厚さに形成するのが好ましい。各層の層厚が上記の範囲より小さい場合は組成歪みによる格子不整合を十分に緩和することができず、上記の範

囲より大きい場合は超格子層中において転位が発生し、好ましくない。不純物濃度は素子抵抗を下げるために高い結晶性の得られる範囲で高い方が良く、 $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  が好ましい。

この発明においては、前記単結晶基板上に前記格子歪み緩和性の ZnS と ZnSe からなる架橋エピタキシャル層を介在させて前記 p n 接合型エピタキシャル層を有する積層物に前記 p n 接合型エピタキシャル層を発光させる電圧印加用の電極を形成して発光素子とすることができる。この電極は、例えば前記単結晶基板と前記格子歪み緩和性の ZnS と ZnSe からなる架橋エピタキシャル層の間に低抵抗エピタキシャル層を形成し、この低抵抗エピタキシャル層の上に負電極を、前記 p n 接合型エピタキシャル層の上に正電極を形成することができる。

この低抵抗エピタキシャル層は、例えば ZnS 単結晶基板の上に不純物の Al を  $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の濃度で含有させた高濃度 Al 含有 n 型 ZnS エピタキシャル導電層とするのが好ましい。そ

の場合、電極材料として In あるいは Al を蒸着することにより良好なオーミック性電極が容易に得られる。不純物濃度が上記の範囲より低い場合は、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  あるいは Ar 等の高純度ガス中で熱処理 (200 ~ 500 °C、数十秒 ~ 数分) を行うことにより良好なオーミック特性が得られる。また不純物濃度が上記の範囲より高い場合は結晶性ならびに透明度の低下を生じることがある。上記高濃度 Al 含有 n 型エピタキシャル導電層を得るために不純物の Al を  $10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  添加することによりほぼ Al 添加量と同程度の値が再現性良く得られる。この場合の抵抗率は  $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  であった。層厚は電極形成部から発光部への電流経路の抵抗が十分低くなるように 0.5 ~ 10 μm とすることが好ましい。また、この n 型 ZnS エピタキシャル導電層上に不純物濃度を前記導電層よりも低く  $10^{17} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とした低濃度 Al 含有 n 型 ZnS エピタキシャル導電層を形成することができ、この低濃度 Al 含有 n 型 ZnS エピタキシャル導電層はキャリア濃度が比較

的に低い、より高い結晶性を有し、この上に結晶性の高いZnSとZnSeからなる架橋エピタキシャル層ならびにpn接合型ZnSeのエピタキシャルを形成する上で有効であった。この層の膜厚は十分な結晶性を得るために素子抵抗があまり増大しない範囲で大きいことが好ましく、0.5～5μmが適当である。

前記正電極はpn接合型エピタキシャル層上にAuあるいはAuとSbの合金を蒸着し形成することことができ、この正電極側から発光を取り出す場合には発光が十分透過するように100～700Åと薄くした方がよい。負電極はエピタキシャル成長層の一部を化学エッチングあるいは反応性イオンビームエッチングにより除去し、露出させた高濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層の上にAlあるいはInを蒸着することにより形成することができる。

#### (ホ) 作用

格子歪み緩和性のZnSとZnSeからなる架橋エピタキシャル層が単結晶基板とpn接合型エ

nS単結晶基板1の上に、高濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層(Al濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、膜厚0.8μm)2、低濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層(Al濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、膜厚3μm)3、n型ZnS-ZnSe超格子層(ZnS層の膜厚25Å、ZnSe層の膜厚100Å、各層数4.0層、膜厚0.5μm、Al濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )4、n型ZnSeエピタキシャル層(Al濃度 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、膜厚1.3μm)5aとP型ZnSeエピタキシャル層(Li濃度 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、膜厚1.1μm)5bをそれぞれMBE法により順次エピタキシャル成長させた。これらのエピタキシャル層は、Zn、Se、S及び不純物のAl、Liから適宜選ばれた原料の分子線強度を変えることにより、各半導体層の膜厚、組成、不純物濃度を厳密に制御して形成した。

これらの半導体層のうち、高濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層2は、電極形成用に設けられたAlの高キャリア濃度層であって、これらのエピタキシャル成長層の一部を化学エッチ

ングにより除去し、露出させ高濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層2上にAlを蒸着することにより良好なオーミック電極(負電極)を形成した。層厚は電極形成部から発行部への電流経路の抵抗が十分低くなるように0.8μmとした。

#### (ヘ) 実施例

次にこの発明を実施例にもとづいて詳細に説明する。この発明の化合物半導体発光素子は、第1図に示すようにZnS単結晶基板1、高濃度Al含有n型ZnS導電層2、低濃度Al含有n型ZnS導電層3、n型ZnS-ZnSe超格子層4、ZnSeのpn接合型エピタキシャル層5(ZnSeのn型エピタキシャル層5a、ZnSeのP型エピタキシャル層5b)、正電極9、負電極10から構成される。

このZnS単結晶基板1はヨウ素を輸送媒体としたハロゲン化学輸送法により成長させたZnSバルク単結晶から特に低抵抗化処理をせずに作成した絶縁性のZnS単結晶基板を用いる。このZ

ングにより除去し、露出させ高濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層2上にAlを蒸着することにより良好なオーミック電極(負電極)を形成した。層厚は電極形成部から発行部への電流経路の抵抗が十分低くなるように0.8μmとした。

この高濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層2の上の低濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層3はキャリア濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした低抵抗n型ZnS層であり、キャリア濃度が比較的低いため、より高い結晶性を有し、この上に結晶性の高いn型ZnS-ZnSe超格子のエピタキシャル層4、pn接合型ZnSeエピタキシャル層5を形成する上で有効であった。また、正電極は、pn接合型ZnSeエピタキシャル層5のP型ZnSeエピタキシャル層5bの上に膜厚400ÅのAuを蒸着して形成した。この正電極9は、発光性のpn接合型エピタキシャル層5側から発光を取り出すのに十分な光透過性を有している。このようにして作成した化合物半導体発光素子は、結晶性の高いpn接合型ZnSe

エビタキシャル層を形成することができたことにより、460nm付近にピークをもつ鋭い青色発光が輝度高く観測された。この素子においては、pn接合型ZnSeエビタキシャル層5の下部に設置されたZnS単結晶基板1、ならびに高濃度A<sub>2</sub>及び低濃度A<sub>1</sub>含有n型ZnSエビタキシャル導電層2、3は青色発光に対して透明でありまた、n型ZnS-ZnSe超格子層は前記の層厚で構成した場合、量子効果により吸収端がZnSeのそれより100meV短波長側に移動し、かつ層厚が十分に小さいため発光はほとんど吸収されず、基板側より効率良く取り出すことができた。また、基板1の裏面にA<sub>2</sub>を蒸着し、全反射ミラーを形成することにより、ZnSeのpn接合型ZnSeエビタキシャル層5側からも発光を効率良く取り出すことができ、高輝度の発光を得ることができた。

#### 実施例2

実施例1においてn型ZnS-ZnSe超格子層4の代わりにn型ZnS-ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>超格

に対して十分透明であり、本実施例と同様に高い発光取り出し効率を有する高輝度青色発光素子を実現することができた。

#### 実施例5

第2図は、この発明の実施例で作製した化合物半導体発光素子を模式的に示した説明図である。第2図においてpn接合型ZnSeエビタキシャル層5より下部は実施例1と同様にして作製し、pn接合型ZnSeエビタキシャル層5の上にP型ZnS-ZnSe超格子のエビタキシャル層7、P型ZnSエビタキシャル導電層8、正電極9を順次形成する。なお、各半導体層および電極の形成方法、形状寸法、特性は実施例1と同様である。なお、P型ZnS-ZnSe超格子のエビタキシャル層7ならびにP型(π型)ZnSエビタキシャル導電層8に対する不純物は実施例1におけるP型ZnSeエビタキシャル層5bに対する不純物と同様のものを用いた。P型ZnS-ZnSe超格子エビタキシャル層7は、実施例1のn型ZnS-ZnSe超格子層4と同様にZnS層の層厚

子層(ただし $x=0.1\sim0.5$ が好適)を用いこの他は実施例1と同様にして発光素子を形成した。

この発光素子は、実施例1と同様に良好なpn接合型ZnSeエビタキシャル層が得られ、高輝度のZnSeのpn接合型発光素子を実現することができた。

#### 実施例3

実施例1においてn型ZnS-ZnSe超格子層4の代わりにn型ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-ZnSe超格子層(ただし $x=0.5\sim0.9$ が好適)を用いこの他は実施例1と同様にして発光素子を形成した。この発光素子は、実施例1と同様に良好なpn接合型ZnSeエビタキシャル層が得られ、高輝度の化合物半導体発光素子を実現することができた。

#### 実施例4

実施例1においてZnS単結晶基板1およびn型ZnSエビタキシャル導電層2、3をZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>(ただしS組成 $x=0.3\sim1$ )で表わされる混晶で構成し、この他は実施例1と同様にして発光素子を形成した。この発光素子は、青色発光

を25Å、ZnSe層の層厚を100Å、各層数40層、膜厚0.5μmとし、キャリア濃度を $3\times10^{18}\text{cm}^{-3}$ とした。P型(π型)ZnSエビタキシャル導電層8はキャリア濃度 $1\times10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、膜厚0.05μmとした。

得られた発光素子は、pn接合型ZnSeエビタキシャル層5がn型およびP型のZnS-ZnSe超格子層4、7にはさまれており、両界面においてエネルギー障壁が形成されてキャリアがpn接合型ZnSeエビタキシャル層5内に閉じ込められ、発光の効率を増大し、より高輝度の青色発光が得られた。

#### 実施例6

第3図は、この発明の実施例で作製した化合物半導体発光素子を模式的に示した説明図である。第3図において基本的な構成は上述した実施例1による発光素子と同様であるがn型ZnSエビタキシャル導電層2、3とpn接合型ZnSeエビタキシャル層5との間に組成が層厚方向に実質的に連続的に変化したn型ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>混晶層2

4が設けられている。このn型ZnS・Se...混晶層24はMBE成長装置を用い、Znの分子線とSあるいはSeの分子線とを基板に交互に照射することにより単原子層毎に層成長させたものであり、S分子線とSe分子線の照射回数比、すなわちZnS層とZnSe層の層数の比を変えることにより、部分的にみた平均組成をn型ZnSエピタキシャル導電層2、3との界面からpn接合型ZnSeエピタキシャル層5との界面に向かって $x=1$ から $x=0$ まで実質的に連続に変化させたものである。より具体的には、ZnS層、ZnSe層の層数をそれぞれ29層と1層から初めて、順次28層と2層、27層と3層と続け、1層と29層まで計870層成長を行った。成長は基板温度260℃でZn分子線圧力 $1 \times 10^{-6}$ Torr、S分子線圧力 $5 \times 10^{-6}$ Torr、Se分子線圧力 $1 \times 10^{-6}$ Torrで各分子線の照射時間を1秒間とし、照射分子線の切換時に1秒間の休止時間を設けた。上記条件で(100)基板上に成長した場合分子線照射回数に相当する原子層のZnSあるいはZ

n接合型ZnSeエピタキシャル5を形成することができた。また、このn型ZnS・Se...混晶層24は発光層を形成するpn接合型ZnSeエピタキシャル層のZnSeよりもワイドギャップであり、発光に対して十分高い透過率を有する。従って実施例1と同様に高輝度の青色発光と高い発光取り出し効率を実現することができた。

#### 実施例7

また、この実施例においてn型ZnS・Se...混晶層24を組成の段階的に変化する複数の層で構成した場合にもその組成変化の層数を十分大きく、例えば約5層以上とすることにより格子歪みが十分緩和され、上記の実施例の場合と同程度の高輝度発光素子を実現することができた。

#### (ト) 発明の効果

この発明によれば、基板とpn接合型エピタキシャル層との間の熱膨張係数の不一致あるいは格子不整合によるpn接合型エピタキシャル層の結晶性低下を誘起する格子の歪みを緩和し、さらに

nSeエピタキシャル層を安定に成長させることができ、上述したn型ZnS・Se...混晶層24を制御性良く形成することができた。

n型ZnS・Se...混晶層24のキャリア濃度は、高結晶性の膜が得られる範囲で高いことが好ましく、 $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ とした。n型不純物としてはAlを用い、上述した単原子層成長法でZn分子線照射時に同時に $7 \times 10^{-6}$ TorrのAl分子線を照射して成長を行った。また層厚は、約0.2 $\mu\text{m}$ であった。またこの層厚は0.1~1 $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。この値よりも小さい場合にはn型ZnS・Se...超格子層24内での組成変化が急峻となり、中間層24自体の結晶性の低下を生じる。またこの範囲より厚い場合は素子の抵抗が増大するので好ましくない。

ZnS単結晶基板1およびn型ZnSエピタキシャル導電層2、3とpn接合型ZnSeエピタキシャル層5との間に組成の連続的に変化するZnS・Se...からなる混晶層24を設けることにより第1の実施例の場合と同様に結晶性の高いp

物の一方向的あるいは相互的な拡散を抑えて結晶性が高く、しかも不純物の制御された高品質の発光層を形成し、また、基板にpn接合型エピタキシャル層よりもバンドギャップが大きく発光に対する透過率の高い化合物半導体を用いることが可能となり、発光を効率よく素子外部に取り出すことにより、高輝度、高効率の化合物半導体の発光素子を提供することができる。

またこの発明による化合物半導体発光素子の基本構造を用いることにより製作された高輝度の発光素子(青色発光ダイオード、青色半導体レーザ等)は、各種表示装置ならびに高度情報処理装置等のオプトエレクトロニクス機器の光源として極めて有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図~第3図は、この発明の実施例で作製した発光素子の説明図、第4図~第5図は、従来の発光素子の説明図である。

各成長層間での異なる構成元素ならびに添加不純

1.....ZnS単結晶基板、

2.....高濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層、

3.....低濃度Al含有n型ZnSエピタキシャル導電層、

4.....n型ZnS-ZnSe超格子層、

5.....pn接合型ZnSeエピタキシャル層、

5a.....n型ZnSeエピタキシャル層、

5b.....P型ZnSeエピタキシャル層、

7.....P型ZnS-ZnSe超格子層、

8.....P( $\pi$ )型ZnSエピタキシャル導電層、

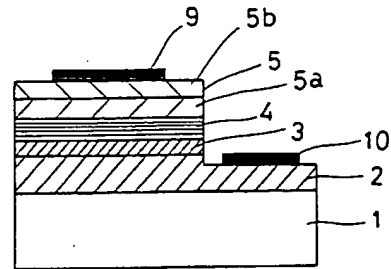
9.....正電極、 10.....負電極

24.....n型ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>混晶層。

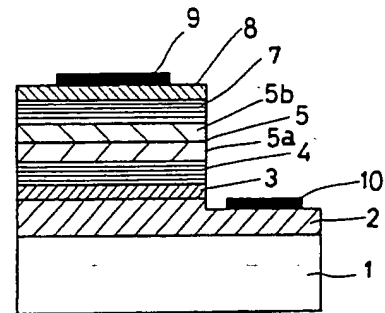
代理人 弁理士 野河 信太郎



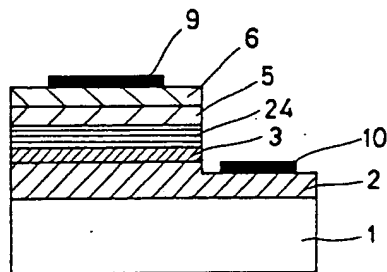
第 1 図



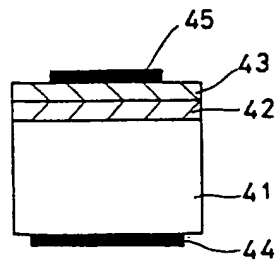
第 2 図



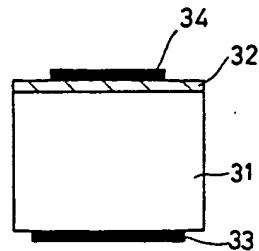
第 3 図



第 5 図



第 4 図





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**